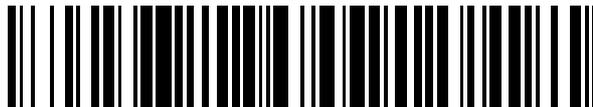


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 811**

51 Int. Cl.:

C08F 253/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 1/14 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10006158 .9**

96 Fecha de presentación: **02.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **2223946**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado, y composición de caucho**

30 Prioridad:

02.06.2003 JP 2003156533
02.06.2003 JP 2003156545
02.06.2003 JP 2003156579
02.06.2003 JP 2003156588

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

14.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

14.12.2012

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:

KONDO, HAJIME

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 811 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado, y composición de caucho.

5 Esta invención se refiere a un caucho natural modificado o a un látex de caucho natural modificado y a una composición de caucho que usa tal caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado así como a un neumático que usa tal composición de caucho.

10 Hay una técnica bien conocida de injertar caucho natural con un compuesto vinílico, y ya se producen látex MG y similares y se someten a uso práctico como adhesivo o similares (por ejemplo, JP-A-2000-319339, JP-A-2002-138266). En este caucho natural injertado, sin embargo, se injerta una mayor cantidad del compuesto vinílico (20-25% en peso) como monómero para cambiar las características del caucho natural mismo, de modo que cambian en gran parte las propiedades físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares). Además, cuando el caucho natural se mezcla con negro de carbono y/o sílice, se provoca un serio aumento de viscosidad que disminuye la procesabilidad. Además, cuando se introduce una mayor cantidad del otro monómero en la cadena molecular del caucho natural, las propiedades físicas se vuelven completamente diferentes de las inherentes al caucho natural. Por lo tanto, se provoca un problema de que tal caucho natural injertado apenas puede utilizar los métodos convencionales que hacen el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

15 Como técnica para mejorar la propiedad de refuerzo y afinidad de un polímero con una carga tal como negro de carbono, sílice o similares, se ha desarrollado una modificación terminal, una copolimerización con un monómero que contiene un grupo funcional etc. en el campo de los cauchos sintéticos. Por otra parte, el caucho natural se usa en mayor cantidad debido a sus excelentes propiedades físicas, pero no se conoce una técnica en la que el caucho natural mismo sea en gran parte mejorado como para hacer la propiedad de refuerzo y afinidad por la carga igual a la del caucho sintético modificado anterior.

20 Por otra parte, se propone una técnica en la que un éster de un alcohol polivalente con un ácido carboxílico insaturado, un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado, o un monómero vinílico se mezclan con caucho natural para realizar una polimerización por injerto, una técnica de epoxidizar caucho natural, etc. (por ejemplo, JP-A-5-287121, JP-A-6-329702, JP-A-9-25468, JP-A-2002-348559). Particularmente, la anterior técnica no es una técnica que tenga por objetivo la mejora de la propiedad de refuerzo y afinidad por la carga tal como negro de carbono, sílice o similares, sino que es una técnica para cambiar en gran parte las propiedades físicas inherentes del caucho natural. En estas técnicas, sin embargo, hay problemas de que se genera un olor en la masticación o similares, y la resistencia a la congelación es pobre en áreas tales que la temperatura ambiente no llega a ser más alta de 10°C en la estación de invierno. Además, no se puede decir que estas técnicas desarrollen los suficientes efectos de mejora.

Sumario de la invención

35 Es, por lo tanto, un objetivo de la invención resolver los problemas anteriormente mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar un caucho natural modificado que tiene excelente reducción del olor y resistencia a la congelación en el almacenamiento manteniendo las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

Es otro objetivo de la invención proporcionar un nuevo látex de caucho natural modificado.

40 Es otro objetivo de la invención proporcionar un caucho natural modificado que tiene excelente propiedad de refuerzo y afinidad por la carga tal como negro de carbono, sílice o similares y es capaz de mejorar el factor de pérdida y la resistencia al desgaste.

Es un objetivo más de la invención proporcionar una composición de caucho mezclada con el anterior caucho natural modificado y un neumático que usa la misma.

45 Según la invención, se proporciona un látex de caucho natural modificado caracterizado por añadir un monómero que contiene estaño al látex de caucho natural y polimerizarlos por injerto, en la que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.

Según la invención, se proporciona un látex de caucho natural modificado caracterizado por añadir un monómero que contiene estaño al látex de caucho natural y polimerizarlos por injerto, y a continuación coagular y secar, en la que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.

50 En una realización preferible de la invención, el monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenoilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño.

Según la invención se proporciona adicionalmente un método para producir un látex de caucho natural modificado,

caracterizado porque se añade un monómero que contiene estaño al látex de caucho natural y se injerta por medio de una polimerización en emulsión.

5 Según la invención, se proporciona adicionalmente un método para producir un caucho natural modificado, caracterizado porque se añade un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y se injerta por medio de polimerización en emulsión y a continuación se coagula y seca el polímero resultante.

En una realización preferible del método de la invención, el monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño.

10 En otra realización preferible del método de la invención, el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.

Según la invención, se proporciona adicionalmente una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado según la invención y negro de carbono.

15 El látex de caucho natural modificado según la invención es obtenible añadiendo un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y añadiendo adicionalmente un iniciador de polimerización para efectuar la polimerización en emulsión. Además, el caucho natural modificado según la invención es obtenible coagulando y secando el producto polimérico obtenido de este modo.

20 El látex de caucho natural usado en la invención es un látex ordinario y puede incluir un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado centrífugamente, un látex desproteínizado tratado con un tensioactivo o una enzima y una combinación de dos o más látex.

25 Como iniciador de la polimerización por injerto, se puede hacer uso de varios iniciadores, por ejemplo, un iniciador para polimerización por emulsión y similares sin estar particularmente limitado, y tampoco está particularmente limitado el método de añadir el iniciador. Como iniciador usualmente utilizado se menciona peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroxiperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, hidrocioruro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), dihidrocioruro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc.. Además, es preferible usar un iniciador de polimerización de tipo redox para rebajar la temperatura de polimerización. Como agente reductor a combinar con un peróxido usado en el iniciador de polimerización de tipo redox se mencionan tetraetilenpentamina, mercaptanos, sulfito de sodio ácido, ion metálico reductor, ácido ascórbico, etc.
30 Particularmente, es preferible como iniciador de polimerización del tipo redox una combinación de hidroperóxido de terc-butilo y tetraetilenpentamina.

35 Adicionalmente, la invención proporciona un neumático aplicando la anterior composición de caucho a un miembro constituyente de un neumático. Dado que la composición de caucho según la invención mejora considerablemente las propiedades tales como factor de pérdida, resistencia al desgaste y similares como se mencionó anteriormente, es particularmente preferible usar tal composición de caucho en una banda de rodadura de neumático.

En el caucho natural modificado obtenido introduciendo el monómero que contiene estaño en la molécula de caucho natural, se mejora mucho la propiedad de refuerzo y afinidad por el negro de carbono y por consiguiente se desarrollan las propiedades tales como factor de pérdida, resistencia al desgaste en la composición de caucho mezclada con negro de carbono.

40 Como monómero que contiene estaño, se puede hacer mención de aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño, etc. Estos monómeros que contienen estaño se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

45 La polimerización por injerto anterior es una polimerización por injerto usual en la que el monómero que contiene estaño se añade al látex de caucho natural y se polimeriza a una temperatura dada con agitación. En este caso, al monómero que contiene estaño se le añade previamente agua y un agente emulsionante y se emulsiona suficientemente y se añade al látex de caucho natural, o el monómero que contiene estaño se añade directamente al látex de caucho natural y se puede añadir un agente emulsionante antes o después de la adición del monómero que
50 contiene estaño, si es necesario. El agente emulsionante no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, un tensioactivo no iónico tal como polioxietilen-lauril-éter o similares.

55 Considerando que el caucho natural modificado se mezcla con negro de carbono para formar una composición de caucho que mejora el factor de pérdida y la resistencia al desgaste sin deteriorar la procesabilidad, es importante introducir uniformemente una pequeña cantidad de un grupo polar en el monómero que contiene estaño dentro de la molécula de caucho natural. Para este fin, la cantidad de iniciador de polimerización añadido es preferentemente 1-100% mol, más preferentemente 10-100% mol por 100 mol del monómero que contiene estaño. Los anteriormente

mencionados componentes se cargan en un recipiente de reacción y se polimerizan por injerto a 30-80°C durante de 10 minutos a 7 horas para obtener un látex de caucho natural modificado. El látex de caucho natural modificado obtenido de este modo se puede usar en un estado de látex tal como está, o se puede usar en estado sólido después de la coagulación y secado. En el caso de aplicarlo a la composición de caucho, es preferible usarlo en forma de caucho sólido. En el caso del caucho sólido, el látex de caucho se coagula primero y se lava y se seca a continuación usando una máquina de secado tal como un secador a vacío, secador de aire, secador de tambor o similares.

En el látex de caucho natural modificado y caucho natural modificado de la invención, el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es preferentemente 0,01-10% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural. Cuando el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es menor de 0,01% en masa, hay peligro de que no se obtenga suficientemente el efecto de mejora del factor de pérdida y resistencia al desgaste. Mientras que, cuando el porcentaje de injerto excede de 10% en masa, las propiedades físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares) cambian en gran parte y por consiguiente los métodos convencionales que hacen el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural apenas se pueden utilizar y también hay peligro de que la procesabilidad se deteriore en gran parte.

Cuando el caucho natural modificado anterior se mezcla con negro de carbono para preparar una composición de caucho, la propiedad de refuerzo y afinidad por el negro de carbono mejora comparado con las de la composición de caucho convencional que comprende caucho natural no modificado y negro de carbono y por consiguiente el factor de pérdida y la resistencia al desgaste mejoran considerablemente. Además, se pueden usar todos los negros de carbono comercialmente disponibles. Entre ellos, es preferible usar los negros de carbono de los grados SAF, ISAF, HAF, FEF, y GPF.

La composición de caucho según el octavo aspecto de la invención se puede mezclar apropiadamente con los aditivos usados usualmente en la industria del caucho tales como otra carga de refuerzo, agente vulcanizante, acelerador de vulcanización, antioxidante, agente de ablandamiento y similares, si es necesario.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención y no se desea que sean sus limitaciones

Ejemplo de Producción 11

(1) Etapa de modificación de látex de caucho natural

Un látex de campo se somete a una separación centrífuga con un separador de látex (fabricado por Saito Enshin Kogyo Co., Ltd. a una velocidad de giro de 7500 rpm para obtener un látex concentrado que tiene una concentración de caucho seco de 60%. Se cargan 1000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción de acero inoxidable provisto de un agitador y una camisa de temperatura regulada, y se añade una emulsión previamente formada añadiendo 10 ml de agua y 0,19 g de un agente emulsionante (Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation) a 5 g de aliltri(n-butil)estaño junto con 990 ml de agua, y a continuación se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos burbujando con nitrógeno. A continuación, se añaden 1,2 g de hidroperóxido de terc-butilo y 1,2 g de tetraetilenpentamina como iniciador de polimerización para efectuar la reacción a 40°C durante 30 minutos, por lo que se obtiene un látex de caucho natural modificado.

(2) Etapa de coagulación y secado

A continuación, el látex de caucho natural modificado se coagula añadiendo ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. La materia sólida obtenida de este modo se trata con una maza 5 veces y se desmiga a través de un desmenuzador y se seca en un secador de aire caliente a 110°C durante 210 minutos para obtener un caucho P natural modificado. Se confirma por el peso del caucho P natural modificado de este modo que la conversión de aliltri(n-butil)estaño como monómero que contiene estaño es 100%. Además, cuando se lleva a cabo la separación del homopolímero extrayendo el caucho P natural modificado con éter de petróleo y extrayendo adicionalmente con una mezcla de disolvente de acetona y metanol 2:1, se confirma que el homopolímero no se detecta en el análisis del extracto y el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural.

Ejemplos de Producción 2 a 4

Los cauchos naturales modificados Q, R, S se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se usan 7,3 g de aliltri(n-octil)estaño en el Ejemplo de Producción 2, 6,0 g de acriloxitri(n-butil)estaño en el Ejemplo de Producción 3, y 5,2 g de viniltri(n-butil)estaño en el Ejemplo de Producción 4 en lugar de 5 g de aliltri(n-butil)estaño, respectivamente. Cuando los cauchos naturales modificados Q-S se analizan de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce dentro de la molécula de caucho natural.

Ejemplo de Producción 5

Se obtiene un caucho T natural sólido coagulando directamente y secando látex de caucho natural sin modificación

Ejemplos 1-4, Ejemplo Comparativo 1

Se prepara una composición de caucho usando los cauchos naturales modificados P-S obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 4, respectivamente, según la receta de mezcla mostrada en la Tabla 1. Para comparación, se prepara una composición de caucho 5 usando el caucho natural T del Ejemplo de Producción 5 según la misma receta de mezcla.

5

Tabla 1

	Partes en masa
Caucho natural modificado	100
Negro de carbono N339	50
Aceite aromático	5
Ácido esteárico	2
Antioxidante 6C*1	1
Blanco de cinc	3
Acelerador de vulcanización DZ*2	0,8
Azufre	1
*1: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina	
*2: N,N'-díciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida	

Con respecto a estas composiciones de caucho se mide la viscosidad Mooney (ML_{1+4} , 130°C). Adicionalmente, se miden las propiedades de un vulcanizado tales como resistencia a la tracción (MPa), factor de pérdida ($\tan \delta$, 50°C) y resistencia al desgaste (representada por un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 1 es 100) después de que la composición de caucho se vulcaniza a 145°C durante 33 minutos. Los resultados medidos se muestran en la Tabla 2.

10

Además, el método de medida de cada propiedad es como sigue.

(1) La viscosidad Mooney de la composición de caucho (ML_{1+4} , 130°C) se mide según la JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción

15 La resistencia en la rotura (T_b) se mide según la JIS K6301-1995.

(3) $\tan \delta$

El valor de $\tan \delta$ se mide usando un dispositivo de medida de la viscoelasticidad (fabricado por Rheometric Corporation) en condiciones en las que la temperatura es 50°C, la deformación 5% y la frecuencia 15 Hz. Cuanto menor es el valor, menor es el factor de pérdida.

20 (4) Resistencia al desgaste

La resistencia al desgaste se evalúa midiendo la cantidad desgastada a una relación de deslizamiento de 60% y temperatura ambiente por medio de un medidor de abrasión de Lambourn y se representa por medio de un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Cuanto mayor es el valor del índice, mejor es la resistencia al desgaste.

25

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 1
Caucho natural modificado	P	Q	R	S	T
Viscosidad Mooney (ML_{1+4} , 130°C)	79	78	76	77	73
T_b (MPa)	27,2	27,3	27,0	26,9	25,3
$\tan \delta$ (50°C)	0,143	0,145	0,154	0,152	0,182
Resistencia al desgaste (índice)	126	125	117	119	100

Como se ve de los resultados de la Tabla 2, las composiciones de caucho que comprenden los cauchos naturales modificados P-S de los Ejemplos 1 a 4 son superiores en todas las de resistencia a la tracción, factor de pérdida (tan δ) y resistencia al desgaste a la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1.

Aplicabilidad industrial

- 5 El látex de caucho natural modificado y el caucho natural modificado según la invención son excelentes en la propiedad de refuerzo y afinidad por el negro de carbono comparado con el caucho natural no modificado convencional. Por lo tanto, cuando se usa tal caucho natural modificado para formar una composición de caucho que contiene negro de carbono, se obtiene el efecto de mejorar considerablemente el factor de pérdida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

10

REIVINDICACIONES

1. Un látex de caucho natural modificado obtenido añadiendo un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y polimerizándolos por injerto, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
- 5 2. Un látex de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño
- 10 3. Un caucho natural modificado añadiendo un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y polimerizándolos por injerto y a continuación coagulando y secando, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
- 15 4. Un caucho natural modificado según la reivindicación 3, en el que monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño.
5. Un método para producir un látex de caucho natural modificado, caracterizado porque se añade un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y se injerta por medio de una polimerización en emulsión.
- 20 6. Un método según la reivindicación 5, en el que monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño
7. Un método según la reivindicación 5, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
- 25 8. Un método para producir un caucho natural modificado, caracterizado porque se añade un monómero que contiene estaño a látex de caucho natural y se injerta por medio de una polimerización en emulsión y a continuación el polímero resultante se coagula y seca.
- 30 9. Un método según la reivindicación 8, en el que monómero que contiene estaño es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en aliltri(n-butil)estaño, aliltrimetilestaño, aliltrifenilestaño, aliltri(n-octil)estaño, (met)acriloxi(n-butil)estaño, (met)acriloxitrimetilestaño, (met)acriloxitrifenilestaño, (met)acriloxi(n-octil)estaño, viniltri(n-butil)estaño, viniltrimetilestaño, viniltrifenilestaño y viniltri(n-octil)estaño
10. Un método según la reivindicación 8, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene estaño es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
11. Una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado según la reivindicación 3 y negro de carbono.